

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日

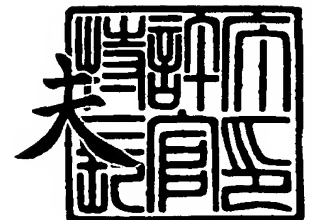
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 7 0 4 2 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 7 0 4 2 0]

出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1025124

【提出日】 平成14年12月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明の名称】 化合物半導体発光素子、その製造方法及び発光ダイオード

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社 研究開発センター内

【氏名】 宇田川 隆

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087413

【弁理士】

【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200971

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化合物半導体発光素子、その製造方法及び発光ダイオード

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性または高抵抗の結晶基板の表面上に、順次、n形の化合物半導体からなるn形下部クラッドと、n形のIII族窒化物半導体からなるn形発光層と、該発光層上に設けたp形の化合物半導体からなるp形上部クラッド層とから構成される異種接合構造の発光部を備え、p形上部クラッド層に接触してp形電極を備えたpサイドアップ構造型の化合物半導体発光素子に於いて、p形上部クラッド層が、上記のn形発光層との中間に設けた非晶質のリン化硼素からなる第1の非晶質層と、該第1の非晶質層に接合して設けられた、第1の非晶質層より高いキャリア濃度の非晶質のp形のリン化硼素からなる第2の非晶質層を介して設けられた、アンドープで多結晶のp形リン化硼素から構成されていることを特徴とする化合物半導体発光素子。

【請求項2】 p形上部クラッド層を設けるための第2の非晶質層を、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を 5×10^{18} 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ層厚を2 nm以上で450 nm以下とする、アンドープで非晶質のp形リン化硼素から構成したことを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体素子。

【請求項3】 p形上部クラッド層を、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ、室温での抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする、アンドープで多結晶のp形リン化硼素から構成したことを特徴とする請求項1または2に記載の化合物半導体素子。

【請求項4】 p形上部クラッド層と接触して設けるp形電極を、アンドープで多結晶のp形リン化硼素に対しショットキー接触性の材料から構成した底面電極と、該底面電極に電氣的に接触し、且つ多結晶のp形上部クラッド層の表面とも接触する様に延在させた、多結晶のp形リン化硼素にオーミック接触をなす材料からなるオーミック電極とから構成したことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 5】 p 形上部クラッド層の表面に接触する底面電極を、チタン膜から構成したことを特徴とする請求項 4 に記載の化合物半導体素子。

【請求項 6】 p 形上部クラッド層の表面に接触する底面電極と、オーミック電極との間に、遷移金属からなる中間膜が設けられていることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 7】 中間膜を、モリブデンまたはニッケルから構成したことを特徴とする請求項 6 に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 8】 n 形発光層の n 形の III 族窒化物半導体が、窒化ガリウム・インジウム（組成式 $Ga_xIn_{1-x}N$: $0 \leq x \leq 1$ ）や窒化リン化ガリウム（組成式 GaN_yP_{1-y} : $0 < y < 1$ ）から構成されることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 9】 第 1 の非晶質層が、硼素とリンを化学量論的な組成で含むアンドープのリン化硼素層であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体発光素子。

【請求項 10】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の化合物半導体発光素子からなる発光ダイオード。

【請求項 11】 導電性または高抵抗の結晶基板の表面上に、順次、n 形の化合物半導体からなる n 形下部クラッドと、n 形の III 族窒化物半導体からなる n 形発光層と、該発光層上に設けた p 形の化合物半導体からなる p 形上部クラッド層とから構成される異種接合構造の発光部を形成し、p 形上部クラッド層に接触して p 形電極を形成する p サイドアップ構造型の化合物半導体発光素子の製造方法に於いて、上記の n 形発光層に接合して非晶質のリン化硼素からなる第 1 の非晶質層を形成し、該第 1 の非晶質層に接合して第 1 の非晶質層より高いキャリア濃度の非晶質の p 形のリン化硼素からなる第 2 の非晶質層を形成し、該第 2 の非晶質層に接合してアンドープで多結晶の p 形リン化硼素から構成された p 形上部クラッド層を形成することを特徴とする化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 12】 第 2 の非晶質層を、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を 5×10^{18} 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ層厚を 2 nm 以上で 450 nm 以下とする

、アンドープで非晶質の p 形リン化硼素から構成することを特徴とする請求項 11 に記載の化合物半導体素子の製造方法。

【請求項 13】 p 形上部クラッド層を、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ、室温での抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする、アンドープで多結晶の p 形リン化硼素から構成することを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の化合物半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は化合物半導体発光素子及びその製造方法に係り、より詳しくは、広禁止帯（ワイドバンドギャップ）の化合物半導体から構成される、特に、短波長帯または近紫外線帯の発光をもたらす p サイドアップ（side-up）積層構造型の発光素子にあって、順方向電圧或いは閾値が低く、且つ、逆方向の耐圧に優れた短波長発光素子を構成するための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、近紫外帯、青色帯或いは緑色帯の短波長光を放射する発光ダイオード（英略称：LED）やレーザダイオード（英略称：LD）は、それらの短波長発光素子を構成するに好都合な広い禁止帯幅の III 族窒化物半導体を利用して構成されている（例えば、非特許文献 1 参照）。例えば、室温での禁止帯幅を 3.39 eV （単位：eV）とするウルツ鉱結晶型（Wurtzite）の窒化ガリウム（化学式：GaN）は、窒化ガリウム・インジウム混晶（組成式 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ： $0 < x < 1$ ）から成る発光層に対するクラッド（clad）障壁層として利用されている。III 族窒化物半導体を利用した発光素子は、単結晶基板の表面上に気相成長手段に依り、順次、形成された III 族窒化物半導体層から成る積層構造体を加工して製造されている。III 族窒化物半導体を利用した従来の発光素子は、例えば、サファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶）等の単結晶基板とは反対側の表面を p 形の III 族窒化物半導体層とした積層構造体から構成

された所謂、p-サイドアップ型の発光素子となっているのが通例である。

【0003】

例えば、n形 $Ga_xIn_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) を発光層として備えた従来のp-サイドアップ型のLEDにあって、その積層構造体の最表層には、p形のIII族窒化物半導体からなる上部クラッド層或いはオーミック (Ohmic) コンタクト層が配置されている。従来より、p形のIII族窒化物半導体層は、p形窒化ガリウム層から構成されるのが通例となっている (例えば、非特許文献1参照)。p形GaN層は、従来から、有機金属化学的気相成長 (英略称: MOCVD) 手段に依りマグネシウム (元素記号: Mg) を添加 (doping) して形成されている。また、p形の導電層とするため、気相成長後に、Mg添加p形GaN層に熱処理を及ぼすのが通例となっている (例えば、非特許文献2参照)。

【0004】

【非特許文献1】

赤崎 勇編著、「III族窒化物半導体」、1999年12月8日、初版、(株)培風館、13章及び14章。

【非特許文献2】

赤崎 勇編著、「III-V族化合物半導体」、1994年5月20日、初版、(株)培風館、13章。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

p-サイドアップ型の発光素子、例えば、LEDを構成するための積層構造体にあって、表層をなすp形クラッド層或いはコンタクト (contact) 層は、低抵抗のp形導電層から構成するのが得策であるのは勿論である。しかしながら、例えば、窒化ガリウムからなるp形の導電層を形成するためには、上記の如く、マグネシウム (Mg) を添加しつつGaNを気相成長させる煩雑さが要求される。また、Mgを添加したところでas-grown状態では依然として高抵抗であるMgドープGaN層を低抵抗の導電層となすために、熱処理を及ぼす煩雑な操作が要求されるに至っている。従って、従前から、p-サイドアップ型の発光素子用途の積層構造体の表層をなすp形導電層を、より低抵抗であり、且つ

より簡易に形成できる材料から構成する新たな技術手段が求められていた。

【0006】

本発明は、上記の新たな技術手段を提供するためになされたもので、特に p サイドアップ型の発光素子を構成するに好適となる、p 形不純物を取えて添加せずとも、即ちアンドープ (undoped) で簡便に形成でき、尚且、as-grown 状態で十分に低抵抗の p 形層をもたせる半導体材料からなる p 形導電層を備えた化合物半導体素子を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明は下記にある。

(1) 導電性または高抵抗の結晶基板の表面上に、順次、気相成長させた n 形の化合物半導体からなる n 形下部クラッド (clad) と、n 形の III 族窒化物半導体からなる n 形発光層と、該発光層上に設けた p 形の化合物半導体からなる p 形上部クラッド層とから構成される異種 (hetero) 接合構造の発光部を備え、p 形上部クラッド層に接触して p 形電極を備えた p サイドアップ構造型の化合物半導体発光素子に於いて、p 形上部クラッド層が、上記の n 形発光層との中間に設けた非晶質のリン化硼素からなる第 1 の非晶質層と、該第 1 の非晶質層に接合して設けられた、第 1 の非晶質層より高いキャリア濃度の非晶質の p 形のリン化硼素からなる第 2 の非晶質層を介して設けられた、アンドープで多結晶の p 形リン化硼素 (化学式: BP) から構成されていることを特徴とする化合物半導体発光素子。

【0008】

(2) p 形上部クラッド層を設けるための第 2 の非晶質層を、室温でのアクセプタ (acceptor) 濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を 5×10^{18} 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ層厚を 2 nm 以上で 450 nm 以下とする、アンドープで非晶質の p 形リン化硼素から構成したことを特徴とする上記 (1) 項に記載の化合物半導体素子。

【0009】

(3) p 形上部クラッド層を、室温でのアクセプタ (acceptor) 濃度

を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ、室温での抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする、アンドープで多結晶の p 形リン化硼素 (BP) から構成したことを特徴とする上記 (1) または (2) 項に記載の化合物半導体素子。

【0010】

(4) p 形上部クラッド層と接触して設ける p 形電極を、アンドープで多結晶の p 形リン化硼素に対しショットキー (Schottky) 接触性の材料から構成した底面電極と、該底面電極に電氣的に接触し、且つ多結晶の p 形上部クラッド層の表面とも接触する様に延在させた、多結晶の p 形リン化硼素にオーミック接触をなす材料からなるオーミック電極とから構成したことを特徴とする上記 (1) ~ (3) 項の何れか 1 項に記載の化合物半導体発光素子。

【0011】

(5) p 形上部クラッド層の表面に接触する底面電極を、チタン (元素記号: Ti) 膜から構成したことを特徴とする上記 (4) 項に記載の化合物半導体素子。

(6) p 形上部クラッド層の表面に接触する底面電極と、オーミック電極との間に、遷移金属からなる中間膜が設けられていることを特徴とする上記 (4) または (5) 項に記載の化合物半導体発光素子。

【0012】

(7) 中間膜を、モリブデン (元素記号: Mo) またはニッケル (元素記号: Ni) から構成したことを特徴とする上記 (6) 項に記載の化合物半導体発光素子。

(8) n 形発光層の n 形の III 族窒化物半導体が、窒化ガリウム・インジウム (組成式 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$: $0 \leq x \leq 1$) や窒化リン化ガリウム (組成式 $\text{Ga}_x\text{P}_{1-x}\text{N}_y$: $0 < y < 1$) から構成されることを特徴とする上記 (1) ~ (7) に記載の化合物半導体発光素子。

(9) 第 1 の非晶質層が、硼素とリンを化学量論的な組成で含むアンドープのリン化硼素層であることを特徴とする上記 (1) ~ (8) に記載の化合物半導体発光素子。

(10) 上記(1)～(8)に記載の化合物半導体発光素子からなる発光ダイオード。

(11) 導電性または高抵抗の結晶基板の表面上に、順次、n形の化合物半導体からなるn形下部クラッドと、n形のIII族窒化物半導体からなるn形発光層と、該発光層上に設けたp形の化合物半導体からなるp形上部クラッド層とから構成される異種接合構造の発光部を形成し、p形上部クラッド層に接触してp形電極を形成するpサイドアップ構造型の化合物半導体発光素子の製造方法に於いて、上記のn形発光層に接合して非晶質のリン化硼素からなる第1の非晶質層を形成し、該第1の非晶質層に接合して第1の非晶質層より高いキャリア濃度の非晶質のp形のリン化硼素からなる第2の非晶質層を形成し、該第2の非晶質層に接合してアンドープで多結晶のp形リン化硼素から構成されたp形上部クラッド層を形成することを特徴とする化合物半導体発光素子の製造方法。

(12) 第2の非晶質層を、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を 5×10^{18} 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ層厚を2 nm以上で450 nm以下とする、アンドープで非晶質のp形リン化硼素から構成することを特徴とする上記(11)に記載の化合物半導体素子の製造方法。

(13) p形上部クラッド層を、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ、室温での抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする、アンドープで多結晶のp形リン化硼素から構成することを特徴とする上記(11)(12)に記載の化合物半導体素子の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明に係わる化合物半導体発光素子を作製するための積層構造体は、珪素(Si)単結晶(シリコン)、窒化ガリウム(GaN)、リン化ガリウム(GaP)等のIII-V族化合物半導体単結晶、サファイア(Al_2O_3 単結晶)等の酸化物結晶を基板として形成する。p-サイドアップ型の積層構造体を導電性の結晶基板上に設ける場合には、n形伝導性の基板を用いるのが好ましい。例えば、リ

ン (P) 添加 n 形珪素単結晶基板を利用できる。結晶基板の表面上には、有機金属化学的気相堆積 (MOCVD) 法等の気相成長手段に依り、下部クラッド層を堆積する。p-サイドアップ型の発光素子にあって、基板と発光層との中間に配置する下部クラッド層は n 形の伝導を呈する、室温での抵抗率 (= 比抵抗) を 1 オーム・センチメートル ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以下とする低抵抗の導電層から形成するのが望ましい。n 形の下部クラッド層は例えば、n 形窒化ガリウム等の III-V 族化合物半導体から構成する。特に、抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満とする低抵抗の n 形リン化硼素は n 形の下部クラッドを構成するに好適に利用できる。

【0014】

下部クラッド層上には、気相成長手段を利用して発光層を積層する。発光層は、所望の発光波長に相応する禁止帯幅を有する半導体材料から構成する。例えば、青色帯域の光を放射する発光層は、直接遷移型の窒化ガリウム・インジウム (組成式 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$: $0 \leq x \leq 1$) や窒化リン化ガリウム (組成式 $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{P}_{1-y}$: $0 < y < 1$) 等から構成できる。インジウム (In) 組成比 (= $1 - x$) またはリン (P) 組成比 (= $1 - y$) を適宜、選択すれば、紫外から近紫外帯域及び緑色帯域の発光をもたらす発光層も構成できる。発光層は、n 形または p 形の何れの伝導形の III-V 族化合物半導体材料からも構成できる。ウルツ鉱結晶型 (Wurtzite) の例えば、窒化ガリウム系混晶では、価電子帯のバンドの縮帯構造からして、p 形よりも n 形の伝導層がより簡易に得られる。従って、n 形の $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) 等の III 族窒化物半導体は n 形の発光層を構成するための材料として活用できる。

【0015】

発光層上には、n 形下部クラッド層とは反対の伝導形の p 形上部クラッド層を設ける。p 形上部クラッド層は、上記の価電子帯のバンド構造から低抵抗の p 形導電層を簡便に得られ難い III 族窒化物半導体に代わって、単量体のリン化硼素から構成する。特に、多結晶のリン化硼素から構成する。多結晶のリン化硼素からなる上部クラッド層を、本発明では、発光層上の第 1 及び第 2 の非晶質層のリン化硼素層を介して形成することとする。リン化硼素からなる非晶質層は例えば、三塩化硼素 (分子式: BCl_3) や三塩化リン (分子式: PCl_3) を出発原料

とするハロゲン (halogen) 法 (「日本結晶成長学会誌」、Vol. 24, No. 2 (1997)、150頁参照) に依り気相成長させられる。また、ボラン (分子式: BH_3) またはジボラン (分子式: B_2H_6) とホスフィン (分子式: PH_3) 等を原料とするハイドライド法 (J. Crystal Growth, 24/25 (1974)、193~196頁参照)、並びに分子線エピタキシャル法 (J. Solid State Chem., 133 (1997)、269~272頁参照) で気相成長させられる。また、有機硼素化合物とリンの水素化合物を原料とする有機金属化学的気相堆積 (MOCVD) 法 (Inst. Phys. Conf. Ser., No. 129 (IOP Publishing Ltd. (UK, 1993)、157~162頁参照) に依り気相成長させられる。

【0016】

特に、MOCVD法はトリエチル硼素 (分子式: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$) 等の易分解性の物質を硼素源としているため、低温で非晶質層を気相成長させるに有利な成長手段となる。例えば、トリエチル硼素/ホスフィン (分子式: PH_3) /水素 (H_2) 反応系常圧 (略大気圧) 或いは減圧MOCVD法に依り、 250°C 以上で 1200°C 以下として成長させる。 1200°C を超える高温では、 B_{13}P_2 等の多量体のリン化硼素結晶 (J. Am. Ceramic Soc., 47 (1) (1964)、44~46頁参照) が形成され易くなり、単量体のリン化硼素からなる非晶質を安定して形成できない。 750°C を超える高温では硼素とリンとを含む多結晶層が形成され易い傾向にあるが、この様な高温領域の成長では、硼素源に対しリン源の供給量、所謂、V/III 比率を低くすると非晶質層を形成できる。例えば、上記の反応系を利用するMOCVD法にあって、V/III 比率 ($= (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B} / \text{PH}_3$ 供給濃度比率) を 0.2 以上で 50 以下の範囲の低比率とすると、比較的的高温領域に於いても非晶質層を安定して形成できる。

【0017】

発光層と均一に密着する第1の非晶質層を形成するには、V/III 比率を上記の範囲内に於いて比較的高比率に設定するのが適する。例えば、V/III 比率を 45 として形成する。V/III 比率を比較的に高比率として形成された非晶質の

リン化硼素層はキャリア（正孔）濃度を $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする抵抗の高い層となる。換言すれば、発光層との密着性に優れる第1の非晶質層は、化学量論的な組成で硼素とリンを含む高抵抗層から好適に構成できる。第1の非晶質層は、第2の非晶質層について「成長核」を提供し、均一な気相成長を促進させる作用を有する。第2の非晶質層の均一な気相成長を促すためには、第1の非晶質層は、発光層の表面を充分に一様に被覆するに足る約1 nm以上の層厚とするのが好ましい。一方、第1の非晶質層は、上記の様に比較的抵抗の高い層であるため、発光素子を駆動させる動作電流を好適に流通させるために、第1の非晶質層の層厚は50 nm以下とするのが好ましい。更に、第1の非晶質層の層厚は5 nm～20 nmの層厚とするのが好適である。第1の非晶質層の層厚は、成長領域への硼素原料の供給時間を調整して制御する。第1の非晶質層の膜厚は、透過電子顕微鏡（TEM）に依る断面TEM技法等で実測できる。非晶質層の電子線回折像はハロー（halo）なものとなる。

【0018】

第1の非晶質上には、リン化硼素からなる第2の非晶質層を接合させて積層させる。第1の非晶質の作用に依り、発光層との密着性が増強された第2の非晶質層は、p形のリン化硼素多結晶層をもたらし作用を有する。リン化硼素からなる第2の非晶質層も上記の如くの気相成長手段をもって形成できる。効果的にp形の上部クラッド層をもたらしするために、第2の非晶質層は、硼素を化学量論的にリンより富裕に含むp形の伝導を呈する非晶質のリン化硼素層から構成するのが望ましい。気相成長時のV/III 比率をより小とすれば、硼素をより富裕に含む非晶質のリン化硼素層を形成できる。また、化学当量的に硼素を富裕に含む程、キャリア（正孔）濃度は増加する。第2の非晶質のキャリア濃度は、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが好適である。対応して、室温のアクセプタ濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが好ましい。ドナー（donor）成分が過剰に存在するため、アクセプタ成分が電氣的に補償され、正孔濃度が上記の範囲の値より小となっている第2の非晶質層は概して高抵抗層であり、例えば、順方向電圧（V_f）の低いLEDを得る難を来す。逆に、上記の範囲の値より大である場合、第2の非晶質層の内部に過剰に存在す

るアクセプタ成分が発光層へと拡散、侵入して、発光層の n 形キャリア（電子）を電氣的に補償して、発光層を抵抗を増加させる不都合を生ずる。

【0019】

また、第1の非晶質層と共に、第2の非晶質層も不純物を故意に添加しない、所謂、アンドープ（undoped）のリン化硼素層から構成するのが好ましい。リン化硼素の非晶質層を気相成長させるに際し、不純物が非晶質層より発光層へ拡散して、発光層の抵抗に変動を及ぼすのを回避するためである。p 形上部クラッド層をなす p 形の伝導を呈する多結晶のリン化硼素層を形成するための下地層となる第2の非晶質層の層厚は 2 nm 以上で 450 nm 以下とするのが好ましい。2 nm 未満の極薄膜では、第1の非晶質層の表面を万遍なく十分に均等に被覆するに至らず、従って、層厚やキャリア濃度の面内均一性に優れる p 形上部クラッド層を得るに至らない。450 nm を超える層厚とすると硼素を富裕に含む非晶質層としたために、平坦な表面の非晶質層を得るに不都合となる。

【0020】

好ましくはアンドープとする第2の非晶質層上には、多結晶の p 形リン化硼素からなる p 形上部クラッド層を設ける。上部クラッド層も第1及び第2の非晶質層と同じく上記の気相成長手段に依り形成できる。上部クラッド層をなす p 形リン化硼素層は、良好なオーミック特性の p 形電極を形成するために、抵抗率を小とする低抵抗の導電層から構成するのが好ましい。特に、室温での抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする、多結晶でアンドープの p 形リン化硼素から構成するのが好ましいとする。この様な低抵抗の p 形導電層からなる上部クラッド層は、p 形オーミック電極形成用のコンタクト層として利用できる。抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする p 形上部クラッド層は、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする第2の非晶質のリン化硼素層を下地層として形成するのが前提である。p 形上部クラッド層をなす多結晶層は、下地層をなす非晶質のリン化硼素層の p 形伝導性を受け継いで成長する。

【0021】

硼素を富裕に含み、リンを不足としている第2の非晶質層の量論的な過不足状

態は、上部クラッド層を成す多結晶のリン化硼素層にそのまま波及する。このため、第2の非晶質層の電氣的性質がそのまま反映され、上部クラッド層はp形の伝導を呈する多結晶層から構成されるものとなる。p形導電層であり、更に、上記の様な低抵抗率のp形リン化硼素を形成するには、第2の非晶質層と同一のV/III比率で低抵抗のp形リン化硼素を形成するには、第2の非晶質層の場合以上の高温で、但し、1200℃以下の高温で形成するのが得策である。また、第2の非晶質層と同一のV/III比率でを上記の好適な範囲で低比率とする程、*as-grown*で抵抗率の低いp形多結晶層を得るに優位である。上部クラッド層を構成する多結晶のp形リン化硼素層のキャリア濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とするのが好適である。 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満の低いキャリア濃度では、室温の移動度が向上するとは云え、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗率のp形伝導層を得るに至らない。 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超える高キャリア濃度では、発光層からの発光が吸収される度合いが増し、高発光強度のLEDを得るに不都合となる。また、アクセプタ濃度が $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を越える多量であると、乱雑な表面のリン化硼素多結晶層が帰結されるため、後述するオーミック電極を設けるに支障をきたすために好ましくない。

【0022】

LED或いは面発光型LD等の発光層からの発光を鉛直上方の外部に取り出す必要のp-サイドアップ型発光素子にあって、p形上部クラッド層は発光層からの発光を高効率で外部に透過できる多結晶でアンドープのp形リン化硼素から構成するのが肝要である。発光を外部へ透過する能力（透過率で表せる）は、p形上部クラッド層を成す多結晶層の層厚の増加と共に指数関数的に減少する。従って、上記の好適なキャリア濃度を有するp形上部クラッド層にあって、同層を構成する多結晶層の層厚は最大でも $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ($= 5 \mu\text{m}$) 以下とすると、透過率に優れるp形上部クラッド層を形成できる。本発明では、第1及び第2の非晶質層共々、p形上部クラッド層を特に、多結晶層から構成しているため、発光層の構成材料との格子ミスマッチに起因する歪を吸収するに効果的となり、厚い多結晶層を用いても発光層へ印可される歪を低減できる。このため、歪の印可に因る発光層からの発光波長の不安定な変動を防止するに効果を上げられる。一方

、面状LEDにあって、p形上部クラッド層は下方の発光層に広範囲に素子を駆動するための順方向電流を流通させる必要があることから、同層を構成するp形多結晶層の層厚は、50nm以上とするのが好ましい。

【0023】

例えば、キャリア濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚を $1 \mu\text{m}$ とする多結晶のp形リン化硼素層を利用すれば、波長450nmの青色光に対し、40%の透過率を超える窓層を兼用する上部クラッド層を形成できる。 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗率を維持しつつ、キャリア濃度がより低く、層厚もより薄い多結晶のp形リン化硼素層を用いれば、更に透過率の高いp形上部クラッド層を構成できる。pサイドアップ型の窒化物半導体LEDでは、上部クラッド層をなすp形III族窒化物半導体層の抵抗率が高く、順方向電流を発光層の全面に均等に拡散する作用を十分に発揮できない。このため、従来のIII族窒化物半導体LEDにあっては、p形クラッド層上に順方向電流を平面的に拡散させるためのニッケル（元素記号：Ni）等の透光性の電極を敷設するのが一般的となっている。しかしながら、このような金属膜或いは金属酸化物に因り発光が吸収されるため、発光の透過率は40%未満に留まっている。本発明の構成に依れば、順方向電流を拡散させるための透光性電極を取えて敷設する必要も無く発光の外部への透過率に優れるp形上部クラッド層を構成でき、簡便に発光素子を提供できる利点がある。

【0024】

多結晶のp形リン化硼素層からなるp形上部クラッド層の表面には、p形電極を設ける。p形電極は、底面電極とp形オーミック電極とから構成する。p形上部クラッド層の表面に接触する底面電極は、アンドープで多結晶のp形リン化硼素に対して整流作用を発揮するショットキー接触をなす材料から構成する。ショットキー接触性の材料から構成すれば、p形多結晶層への通流の抵抗が高いため、底面電極の下方に位置する発光層に短絡的に素子駆動電流が流通するのを回避できる。即ち、発光を外部へ取り出すのに不都合なp形電極の底面電極の射影領域に在る発光層へ素子駆動電流が短絡的に流通するのを阻止できる。ショットキー接触性の材料にはニッケル（Ni）、チタン（元素記号：Ti）、バナジウム（元素記号：V）等の遷移金属から構成できる。特に、チタン（Ti）は、p形上

部クラッド層をなす多結晶の p 形リン化硼素層と順方向電流に対し、高いショットキー障壁をもたらす上に、密着性も大きいために底面電極を構成するに好適に利用できる。

【0025】

底面電極に電氣的に接触させて、多結晶の p 形リン化硼素にオーミック接触をなす材料からなるオーミック電極を設置すれば、底面電極に依って流通を阻害された素子動作電流を p 形上部クラッド層の広範囲に亘り拡散するに効果的となる。このオーミック電極は、底面電極の敷設領域以外の p 形上部クラッド層の表面と接触する様に延在させて設けるのが好適である。例えば、発光素子の平面形状を中心として対称に延在させた線状の電極からオーミック電極を構成する。また、例えば、平面形状の中心から同心円状に、且つ互い電氣的に導通させた円環状の電極からオーミック電極を構成できる。付帯電極は、金 (Au) ・ベリリウム (元素記号: Be)、金 (Au) ・亜鉛 (元素記号: Zn) 等から構成できる。これらの材料からなる所望の形状のオーミック電極に加工するには、公知のフォトリソグラフィ技術に依るパターンニング技術や選択エッチング技術を利用できる。

【0026】

底面電極と、オーミック電極との中間に、遷移金属や白金 (元素記号: Pt) からなる中間層を設けると、上記の底面電極のショットキー接触性の機能を保持できる。遷移金属から構成される中間層は、オーミック電極を構成する材料成分の底面電極への拡散、侵入を抑制して底面電極のショットキー接触機能を維持させる役目を発揮する。中間層は、底面電極及びオーミック電極間に於ける各々の電極構成成分の相互拡散を最も効果的に防止できるモリブデン (Mo) またはニッケル (Ni) または白金 (Pt) から構成するのを好ましいとする。また、中間層を成す遷移金属の厚さは、5 nm 以上で 200 nm 以下とするのが適する。5 nm 未満の薄膜では、電極構成成分の相互拡散を十分に抑止するに至らず、底面電極の電極を非ショットキー性接触性、例えばオーミック性接触となしてしまう場合が生ずる。一方で、中間層を 200 nm を超える厚膜から形成すると、それに接触して設けるオーミック電極と p 形上部クラッド層との間隔が拡張される

。このため、底面電極の周囲でオーミック電極と p 形上部クラッド層との間に間隙が生じ、素子駆動電流の入力抵抗を増加させ不都合となる。

【0 0 2 7】

【作用】

本発明に記載のリン化硼素からなる第 1 の非晶質層は、リン化硼素からなる第 2 の非晶質層を接合させて設けるに際し、第 2 の非晶質層の気相成長を促進する「成長核」を提供する下地層として働き、例えば、発光層との密着性に優れる第 2 の非晶質層をもたらす作用を有する。また、アンドープのリン化硼素から成る第 1 及び第 2 の非晶質層は、不純物の拡散、侵入に因る発光層の伝導形の反転等を回避する作用を有する。

【0 0 2 8】

本発明に係わる、化学量論的に硼素をリンに対し富裕に含む第 2 の非晶質層は、その化学当量的に不均衡な組成を、上部クラッド層を成す多結晶のリン化硼素層に伝承して、p 形上部クラッド層をもたらすに好都合な多結晶のリン化硼素層をもたらす作用を有する。

【0 0 2 9】

多結晶のリン化硼素からなる p 形上部クラッド層に接触させて設ける、底面電極をショットキー接触性の材料とした p 形電極は、直下の領域への素子動作電流の流通を抑止して、発光を外部へ容易に取り出せる発光層に、素子動作電流を優先的に供給する作用を有する。特に、p 形上部クラッド層の表面に接触させつつ延在させて設けたオーミック電極は、素子動作電流を p 形上部クラッド層を介して発光層の広範囲に拡散させる作用を有する。

【0 0 3 0】

【実施例】

S i 単結晶基板の表面上に、リン化硼素非晶層を介して設けられた p 形リン化硼素多結晶層を利用した発光ダイオード (L E D) を例にして、本発明に係わる化合物半導体素子を具体的に説明する。

【0 0 3 1】

図 1 に本実施例に記載した L E D 1 0 の断面構造を模式的に示す。また、図 2

にLED10の平面模式図を示すが、図1の断面図は図2に示す破線A-A'に沿った断面を示したものである。基板101には、リン(P)ドーピングでn形の(111)-Si単結晶を使用した。基板101の(111)-表面上には、常圧(略大気圧)有機金属気相成長(MOCVD)手段を利用して、アンドーピングでn形のリン化硼素単量体(BP)からなる下部クラッド層102を堆積させた。n形下部クラッド層102は、トリエチル硼素(分子式: $(C_2H_5)_3B$) / ホスフィン(分子式: PH_3) / 水素(H_2) 反応系により950℃で形成した。n形下部クラッド層102の層厚は、波長430nm~460nmの青色帯光について40%以上の反射率を得るために、240nmとした。n形下部クラッド層102の気相成長を上記の硼素源の供給を中断した後、ホスフィン(PH_3)と水素(H_2)の混合雰囲気中でSi単結晶基板101の温度を825℃に降温した。

【0032】

然る後、トリメチルガリウム(分子式: $(CH_3)_3Ga$) / トリメチルインジウム(分子式: $(CH_3)_3In$) / アンモニア(分子式: NH_3) / H_2 反応系常圧MOCVD手段により、n形窒化ガリウム・インジウム($Ga_xIn_{1-x}N$: $0 \leq x \leq 1$) 層を発光層103としてn形下部クラッド層102に接合させて設けた。n形発光層103をなす窒化ガリウム・インジウム層は、インジウム組成比($=1-x$)を相違する複数の相(phase)から成る多相構造(multi-phase)の $Ga_xIn_{1-x}N$ 層から構成した。インジウムの平均的な組成比は0.06(=6%)であった。このn形 $Ga_{0.94}In_{0.06}N$ 層からなる発光層103の層厚は50nmとした。 $(CH_3)_3Ga$ 及び $(CH_3)_3In$ の供給を停止して、n形 $Ga_{0.94}In_{0.06}N$ 層の気相成長を終了させた。

【0033】

NH_3 と H_2 との混合雰囲気中で、基板101の温度を1000℃に昇温した後、発光層103上に、上記の $(C_2H_5)_3B/PH_3/H_2$ 反応系常圧MOCVD手段に依り、アンドーピングのリン化硼素層からなる第1の非晶質層104を形成した。第1の非晶質層104は、V/III 比率($=PH_3/(C_2H_5)_3B$)を40として気相成長させた。この条件下で気相成長させたリン化硼素非晶質層のアク

セプタ濃度は、一般の電解C（容量）-V（電圧）法に依れば、 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、一般のホール（Hall）効果測定法に依れば、室温でのキャリア（正孔）濃度は、 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。第1の非晶質層104の層厚は12 nmとした。

【0034】

硼素源として使用した $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ の供給を一旦、停止して第1の非晶質層104の気相成長を終了させた後、リン源の PH_3 と H_2 とを流通しつつ、基板101の温度を1050℃に上昇させた。次に、第1の非晶質層104上に、アンドープのリン化硼素からなる第2の非晶質層105を $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反応系常圧MOCVD手段により形成した。第2の非晶質層105は、第1の非晶質層104より高いキャリア（正孔）濃度とするため、V/III 比率は21として成長させた。この条件下で気相成長させたアンドープのリン化硼素非晶質層のアクセプタ濃度は、一般の電解C（容量）-V（電圧）法に依れば、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、一般のホール（Hall）効果測定法に依れば、室温でのキャリア（正孔）濃度は、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。アンドープの第2の非晶質層105の層厚は12 nmとした。

【0035】

引き続き、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}/\text{PH}_3/\text{H}_2$ 反応系常圧MOCVD手段に依り、1025℃で、第2の非晶質層105上にアンドープのp形リン化硼素層106を設けた。p形リン化硼素層106を気相成長させる際のV/III 比率は、第1の非晶質層104よりも高く、第2の非晶質層105と同一の21とした。アンドープのp形リン化硼素層のアクセプタ濃度は、一般の電解C（容量）-V（電圧）法に依り $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と測定された。また、一般のホール（Hall）効果測定法に依れば、室温でのキャリア（正孔）濃度は、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、抵抗率は $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。p形リン化硼素層106の層厚は580 nmとした。硼素源の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ の供給を停止してアンドープのp形リン化硼素層106の気相成長を終了した後、 PH_3 と H_2 との混合雰囲気中で約650℃迄、冷却した。引き続き、室温迄水素気流中で冷却した。

【0036】

冷却後、リン化硼素非晶質層 104、105 及び p 形リン化硼素層 106 の結晶構造を解析した。リン化硼素非晶質層 104、105 からは、明瞭な X 線回折ピークは出現せず、また、電子線回折パターンもハローであった。p 形リン化硼素層 106 からの X 線反射回折パターンには、主たる回折ピークとして、閃亜鉛鉱結晶型のリン化硼素の (111) 結晶面からの (111) - 回折ピークに加え、(311) - 及び (110) - 回折ピーク等の副次的なピークも出現した。また、電子線回折パターン上には、リン化硼素の 111 - 結晶面に対応する回折点 (spot) が 111 - 回折環上に多く出現した。これより、p 形リン化硼素層 106 は多結晶層であるのが示された。また、断面 TEM 技法に依る内部観察では、p 形リン化硼素層 106 は、 $\langle 110 \rangle$ 結晶方位に関して配向を僅かに相違する柱状の (111) - 結晶が集合した多結晶層であると認められた。p 形リン化硼素層 106 の表面迄多結晶のままで、単結晶層は形成されていなかった。一方、下部クラッド層 102 をなす n 形リン化硼素層の表層部は、(111) - 結晶面からなる単結晶層となっていた。

【0037】

多結晶のリン化硼素層 106 は、低抵抗であったため、従来の如く of 低抵抗層となすための煩雑な熱処理を施工せず、その表面の中央部には、チタン (Ti) からなる底面電極 107a を設けた。チタン (元素記号: Ti) は一般的な電子ビーム (beam) 蒸着法で形成し、層厚は 60 nm とした。直径を $130\ \mu\text{m}$ とする平面形状を円形とする底面電極 107a には、それに接触させて白金 (元素記号: Pt) から成る中間層 107b を設けた。中間層 107b を成す白金層は Ti と同じく電子ビーム蒸着法で形成し、その層厚は 30 nm とした。更に、中間層 107b に接触させて、金 (Au) ・ベリリウム (Be) 合金からなる p 形オーミック電極 107c を設けた。p 形オーミック電極 107c は、底面電極 107a の周辺に於いて多結晶の p 形リン化硼素層 106 の表面に接触し、且つ、p 形リン化硼素層 106 の表面に図 2 に示す如く、素子の外縁部に棒状 107c-1 に且つ線状 107c-2 に配置した。棒状電極 107c-1 と線状電極 107c-2 を構成する Au ・ Be 電極の線幅は $60\ \mu\text{m}$ とした。p 形電極 107 は Ti 底面電極 107a / Pt 中間層 107b / Au ・ Be オーミック電極 10

7cの3層構造から構成した。

【0038】

n形(111)-珪素(Si)単結晶基板101の裏面の略全面には、アルミニウム(Al)・アンチモン(Sb)合金からなるオーミック性のn形電極108を設けた。pn接合型DH(double hetero)構造のLED10を構成した。両オーミック電極107、108間に順方向に20ミリアンペア(mA)の動作電流を通流したところ、LED10からは波長を約440nmとする青紫帯光が発せられた。一般的な積分球を利用して測定されるチップ(chip)状態での輝度は8ミリカンデラ(mcd)であった。また、ショットキー接触性の底面電極107aを配置して、p形電極107の直下の発光層103への短絡的な流通が阻害された素子動作電は、p形オーミック電極107cに依って、p形上部クラッド層106の全面に拡散させられたため、p形クラッド層106の略全面から均一な強度の発光が呈された。特に、多結晶のリン化硼素層から構成し、発光層103に印可される歪みを緩和したため、素子駆動電流の長期通電に因る発光強度の変化を認められなかった。順方向電流を20mAとした際の順方向電圧(所謂、Vf)を約3Vとし、逆方向電流を10 μ Aとした際の逆方向電圧(Vr)は8V以上とする良好な整流特性が発現された。

【0039】

【発明の効果】

本発明に依れば、リン化硼素系半導体層からなる非晶質層、特に、アクセプタ濃度及びキャリア濃度とを規定したリン化硼素系半導体層を介して成長させた低抵抗で、しかも多結晶のp形リン化硼素系半導体層からp形上部クラッド層を構成することとしたので、高い強度の発光を、しかも長期に亘り高強度の発光をもたせる、整流特性に優れる化合物半導体発光素子を提供できる効果がある。

【0040】

また、多結晶の低抵抗のp形リン化硼素系半導体層からなるp形上部クラッド層に設けるp形電極を、ショットキー接触性電極を底面電極として構成したので、発光素子を動作させるための電流を、p形電極に射影領域を避けて発光層に流通させることができるため、発光面積が広い高強度の化合物半導体発光素子を提

供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例に記載の化合物半導体発光素子（L E D）の断面構成を示す模式図である。

【図 2】

実施例に記載の化合物半導体発光素子（L E D）の平面構成を示す模式図である。

【符号の説明】

1 0 … L E D

1 0 1 … S i 単結晶基板

1 0 2 … n 形リン化硼素下部クラッド層

1 0 3 … 発光層

1 0 4 … 高抵抗のリン化硼素非晶層

1 0 5 … リン化硼素非晶質層

1 0 6 … p 形多結晶リン化硼素上部クラッド層

1 0 7 … p 形電極

1 0 7 a … ショットキー接触性底面電極

1 0 7 b … 中間層

1 0 7 c … オーミック接触性電極

1 0 7 c - 1 … 柵状電極

1 0 7 c - 2 … 線状電極

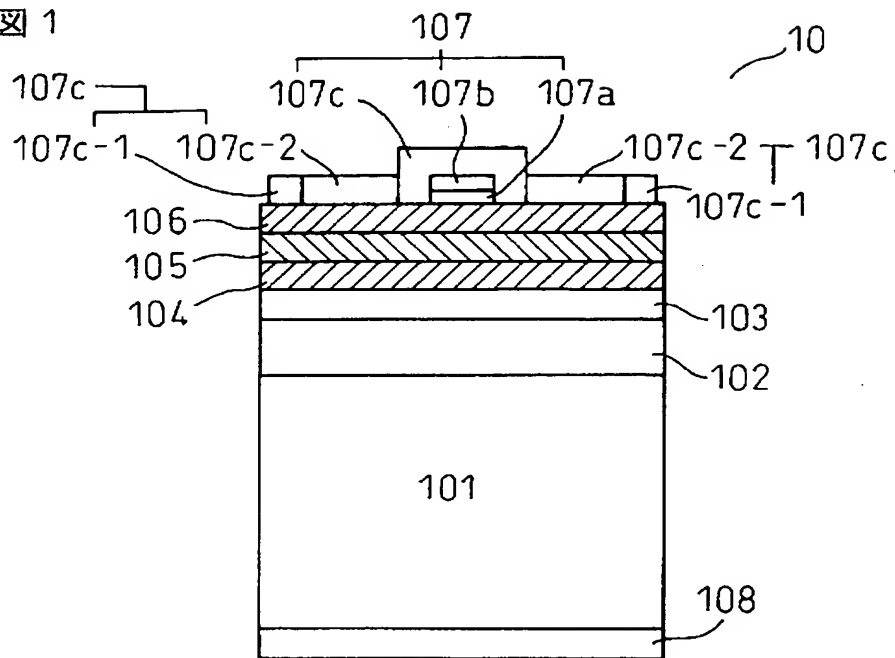
1 0 8 … n 形電極

【書類名】

図面

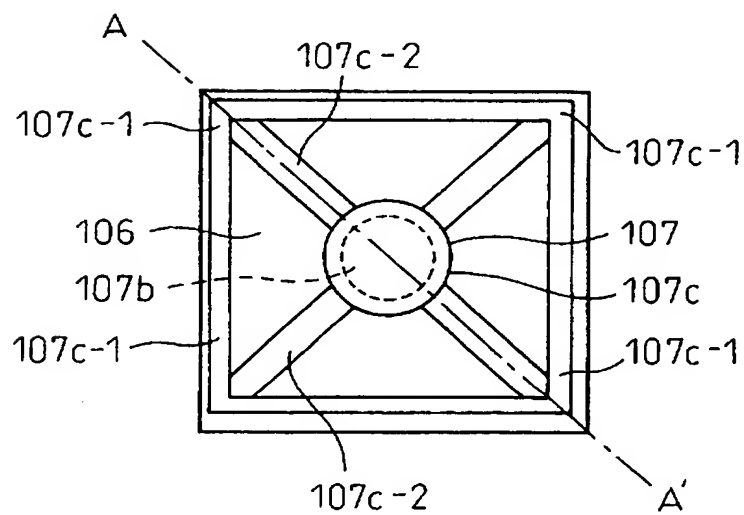
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱処理等の煩雑な操作を要せず簡便に構成でき、素子動作電流を発光領域に広範に拡散できる低抵抗の p 形化合物半導体材料から p 形クラッド層を形成して、素子特性に優れる化合物半導体発光素子を得られる様にする。

【解決手段】 リン化硼素系半導体材料からなる非晶質層を介して設けた、アンドープで低抵抗の多結晶の p 形リン化硼素系半導体層を p 形上部クラッド層として用いて半導体発光素子を構成する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 7 0 4 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社